

## PHOTOPOLYMERIZABLE COMPOSITION FOR NEAR INFRARED LASER EXPOSURE AND PHOTOPOLYMERIZABLE PLANOGRAPHIC PRINTING PLATE

**Publication number:** JP2002202592 (A)

**Publication date:** 2002-07-19

**Inventor(s):** TSURUYA YASUYUKI; TOSHIMITSU ERIKO

**Applicant(s):** MITSUBISHI CHEM CORP

**Classification:**

- **international:** **G03F7/004; B41N1/14; G03F7/00; G03F7/029; G03F7/004; B41N1/12; G03F7/00; G03F7/029;** (IPC1-7): G03F7/004; B41N1/14; G03F7/00; G03F7/029

- **European:**

**Application number:** JP20010075248 20010316

**Priority number(s):** JP20010075248 20010316; JP20000324902 20001025

Abstract of **JP 2002202592 (A)**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a photopolymerizable composition for near infrared laser exposure excellent in preservability, and a photopolymerizable planographic printing plate.

**SOLUTION:** The photopolymerizable composition contains (A) an ethylenic monomer, (B) a photopolymerization initiating system which generates a radical in the light of 700-1,300 nm wavelength and (C) an amine compound having an atomic group [-N-CH<sub>2</sub>-] in its molecule. The photopolymerizable planographic printing plate is obtained by coating the top of a base with the photopolymerizable composition.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2002-202592  
(P2002-202592A)

(43)公開日 平成14年7月19日(2002.7.19)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード*(参考)
G 0 3 F 7/004	5 0 1	G 0 3 F 7/004	5 0 1 2 H 0 2 5
	5 0 3		5 0 3 Z 2 H 0 9 6
B 4 1 N 1/14		B 4 1 N 1/14	2 H 1 1 4
G 0 3 F 7/00	5 0 3	G 0 3 F 7/00	5 0 3
7/029		7/029	
審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 27 頁)			

(21)出願番号 特願2001-75248(P2001-75248)  
(22)出願日 平成13年3月16日(2001.3.16)  
(31)優先権主張番号 特願2000-324902(P2000-324902)  
(32)優先日 平成12年10月25日(2000.10.25)  
(33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 000005968  
三菱化学株式会社  
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号  
(72)発明者 ▲鶴▼谷 泰之  
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地  
三菱化学株式会社横浜総合研究所内  
(72)発明者 利光 恵利子  
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地  
三菱化学株式会社横浜総合研究所内  
(74)代理人 100103997  
弁理士 長谷川 曉司

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 近赤外レーザー露光用光重合性組成物及び光重合性平版印刷版

(57)【要約】

【課題】 保存性に優れた近赤外レーザー露光用光重合性組成物及び光重合性平版印刷版を提供する。

【解決手段】 (A)エチレン性単量体、(B)700～1300nmのいずれかの波長の光によってラジカルを発生する光重合開始系、及び(C)分子内に原子団[ $\text{—N—CH}_2\text{—}$ ]を有するアミン化合物を含有する近赤外レーザー露光用光重合性組成物、及び、支持体上に該近赤外レーザー露光用光重合性組成物を塗設してなる光重合性平版印刷版。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) エチレン性単量体、(B) 700～1300nmのいずれかの波長の光によってラジカルを発生する光重合開始系、及び(C) 分子内に原子団〔-N-CH<sub>2</sub>-〕を有するアミン化合物を含有する近赤外レーザー露光用光重合性組成物。

【請求項2】 光重合開始系が、(B1) 増感色素及び(B2) ラジカル発生剤からなり、増感色素が700～1300nmに吸収極大を有する請求項1に記載の近赤外レーザー露光用光重合性組成物。

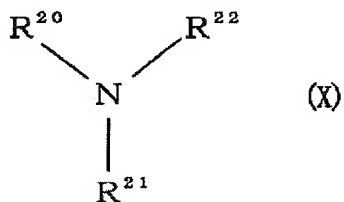
【請求項3】 アミン化合物の融点が20℃以上である請求項1又は2に記載の近赤外レーザー露光用光重合性組成物。

【請求項4】 アミン化合物の沸点が130℃以上である請求項1乃至3のいずれかに記載の近赤外レーザー露光用光重合性組成物。

【請求項5】 アミン化合物の分子量が100以上である請求項1乃至4のいずれかに記載の近赤外レーザー露光用光重合性組成物。

【請求項6】 アミン化合物が下記一般式(X) で表されるものである請求項1乃至5のいずれかに記載の近赤外レーザー露光用光重合性組成物。

【化1】



〔式(X) 中、R<sup>20</sup>、R<sup>21</sup> 及びR<sup>22</sup> はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、またはアラルキル基を表すが、少なくとも1つはアルキル基又はアラルキル基である。〕

【請求項7】 光重合性組成物が更に高分子結合材を含有し、該高分子結合材がブレンステッド酸性基を有する請求項1乃至6のいずれかに記載の近赤外レーザー露光用光重合性組成物。

【請求項8】 エチレン性単量体が、ブレンステッド酸性基を含む化合物を含有する請求項1乃至7のいずれかに記載の近赤外レーザー露光用光重合性組成物。

【請求項9】 増感色素がフタロシアニン色素又はシアニン色素から選ばれるものである請求項2乃至8のいずれかに記載の近赤外レーザー露光用光重合性組成物。

【請求項10】 ラジカル発生剤が有機ホウ素化合物又はs-トリアジン化合物から選ばれるものである請求項2乃至9のいずれかに記載の近赤外レーザー露光用光重合性組成物。

【請求項11】 支持体上に、請求項1乃至10のいずれかに記載の近赤外レーザー露光用光重合性組成物を塗設した光重合性組成物層を有してなることを特徴とする光重合性平版印刷版。

【請求項12】 光重合性組成物層の上に保護層を有さない請求項11に記載の光重合性平版印刷版。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、近赤外レーザー露光用光重合性組成物及び光重合性平版印刷版に関し、特に、近赤外レーザー光に対して高感度を示し、平版印刷版、印刷校正用カラープルーフ、液晶ディスプレイやプラズマディスプレイ用カラーフィルターレジスト、半導体素子の集積回路用フォトレジスト、配線板やグラビア製版用銅エッチングレジスト等に好適に用いられる近赤外レーザー露光用光重合性組成物、及び、該光重合性組成物を支持体上に塗設してなる光重合性平版印刷版に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来より、光重合性組成物の露光による画像形成方法として、例えば、エチレン性不飽和化合物と光重合開始剤系、或いは更に有機高分子結合材等からなる光重合性組成物の層を支持体表面に形成し、画像露光して露光部のエチレン性不飽和化合物を重合、硬化させた後、非露光部を溶解除去することにより硬化レリーフ画像を形成する方法、露光により光重合性組成物層の支持体への接着強度に変化を起こさせた後、支持体を剥離することにより画像を形成する方法、及び、光重合性組成物層の光によるトナー付着性の変化を利用した画像形成方法等の各種の方法が知られており、その光重合開始剤としては、いずれも、ベンゾイン、ベンゾインアルキルエーテル、ベンジルケタール、ベンゾフェノン、アントラキノ、ベンジルケトン、或いはミヒラーケトン等の、400nm以下の紫外線領域を中心とした短波長の光に対して感応し得るものが用いられていた。

【0003】 一方、近年、画像形成技術の発展に伴い、可視領域の光に対して高感度を示す感光性材料が強く要請され、例えば、アルゴンイオンレーザーの488nmの発振ビームを用いたレーザー製版方式に対応して500nm前後迄感度域を拡げた光重合性組成物が多数提案され、更に、He-Neレーザーや半導体レーザーを用いたレーザー製版方式や、フルカラー画像の複製技法に対応して600nmを越える長波長領域の光に対する光重合性組成物の研究も活発化している。

【0004】 しかしながら、従来の光重合開始剤の活性ラジカル発生能力は、500nm以上、とりわけ600nmを越えた波長の光に対しては、光励起エネルギーの低下に伴って急激に感応性が減少することが知られており、このような長波長領域の光に対して従来より提案されている光重合性組成物は、いずれも感度的に満足できるものではなかった。

【0005】 これに対して、半導体レーザーの著しい進歩によって700～1300nmの長波長領域の近赤外レーザー光源を容易に利用できるようになったことに伴

い、該レーザー光を用いた画像形成方法が注目され、例えば、光重合開始剤系として、ホウ素アニオン含有塩色素を含有する光重合性組成物（例えば、特開昭62-143044号、特開昭62-150242号、特開平5-5988号、特開平5-197069号、各公報参照。）、特定のシアニン系色素とs-トリアジン系化合物とを含有する光重合性組成物（例えば、特開平4-31863号公報参照。）、特定のスクアリウム系色素とs-トリアジン系化合物とを含有する光重合性組成物（例えば、特開平6-43633号公報参照。）等の層を支持体上に形成した光重合性感光性材料が提案されている。

【0006】これらの近赤外レーザー露光用の光重合性組成物は、一定の感度を有するものの、保存性の点で更に改善が望まれていた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、近赤外領域の光に対して高感度であり、且つ、塗布後に時間が経過しても感度、汚れ、現像性が維持される近赤外レーザー露光用光重合性組成物及び光重合性平版印刷版を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、鋭意検討の結果、特定近赤外レーザー露光用の光重合性組成物に、特定のアミン化合物を含有させることにより、保存性が改良されることを見だし本発明に到達した。即ち、本発明の要旨は、(A)エチレン性単量体、(B)700~1300nmのいずれかの波長の光によってラジカルを発生する光重合開始系、及び(C)分子内に原子団〔-N-CH<sub>2</sub>-〕を有するアミン化合物を含有する近赤外レーザー露光用光重合性組成物に存する。

【0009】本発明の他の要旨は、支持体上に上記近赤外レーザー露光用光重合性組成物を塗設してなる光重合性平版印刷版に存する。

【0010】

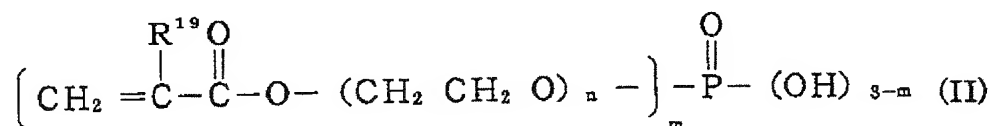
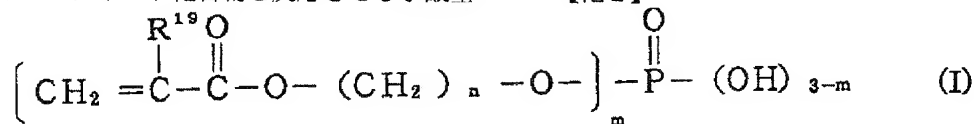
【発明の実施の形態】本発明の光重合性組成物を構成する(A)成分のエチレン性単量体は、光重合性組成物が近赤外光の照射を受けたときに、後述する(B)成分の光重合開始系から発生されるラジカル作用により付加重合し、場合により架橋、硬化するような、ラジカル重合性のエチレン性二重結合を有する単量体である。尚、ここで単量体の意味するところは、いわゆる重合体に相対する概念であって、分子内にエチレン性不飽和結合を有していれば、狭義の単量体以外にも二量体、三量体、その他いわゆるオリゴマーをも包含する概念である。エチレン性単量体としては、エチレン性不飽和結合を一個以上有する化合物であり、エチレン性不飽和二重結合を一個有する化合物としては、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸のアルキルエステル(尚、ここで、

「(メタ)アクリル」とは、アクリル及びメタクリルを

意味するものとする。)、アクリロニトリル、スチレン、エチレン性不飽和結合を一個有するカルボン酸と多(単)価アルコールのモノエステル等が挙げられる。本発明においては、エチレン性単量体としてプレンステッド酸性基を含む化合物が好ましく、又、1分子中にエチレン性不飽和結合を二個以上有する多官能エチレン性化合物を含有することが望ましい。

【0011】かかる多官能エチレン性化合物の例としては、例えば脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステル；芳香族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステル；脂肪族ポリヒドロキシ化合物、芳香族ポリヒドロキシ化合物等の多価ヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸及び多価カルボン酸とのエステル化反応により得られるエステルなどが挙げられる。前記脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルは限定されないが、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、グリセロールアクリレート等の脂肪族ポリヒドロキシ化合物のアクリル酸エステル、これら例示化合物のアクリレートに代えたメタクリル酸エステル、同様にイタコネートに代えたイタコン酸エステル、クロトネートに代えたクロトン酸エステル、もしくはマレエートに代えたマレイン酸エステル等が挙げられる。芳香族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルとしては、ハイドロキノンジアクリレート、ハイドロキノンジメタクリレート、レゾルシンジアクリレート、レゾルシンジメタクリレート、ピロガロールトリアクリレート等の芳香族ポリヒドロキシ化合物のアクリル酸エステル及びメタクリル酸エステル等が挙げられる。不飽和カルボン酸及び多価カルボン酸ならびに多価ヒドロキシ化合物のエステル化反応により得られるエステルとしては必ずしも単一物ではないが代表的な具体例を挙げれば、アクリル酸、フタル酸、及びエチレングリコールの縮合物、アクリル酸、マレイン酸、及びジエチレングリコールの縮合物、メタクリル酸、テレフタル酸、及びペンタエリスリトールの縮合物、アクリル酸、アジピン酸、ブタンジオール及びグリセリンの縮合物等がある。その他、本発明に用いられる多官能エチレン性単量体の例としては、ポリイソシアネート化合物と水酸基含有(メタ)アクリル酸エステル、または、ポリイソシアネート化合物とポリオールおよび水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルを反応させて得られる様なウレタン(メタ)アクリレート類；多価エポキシ化合物とヒドロキシ(メタ)アクリレート又は(メタ)アク

リル酸との付加反応物のようなエポキシ（メタ）アクリレート類；エチレンビスアクリルアミド等のアクリルアミド類；フタル酸ジアリル等のアリルエステル類；ジビニルフタレート等のビニル基含有化合物等が有用である。これら多官能エチレン性単量体のうちウレタン（メタ）アクリレート類を含有することが望ましい。上記ウレタン（メタ）アクリレート類の合成に用いられるポリイソシアネート化合物としては、ポリウレタンの原料として公知の種々のポリイソシアネート化合物が使用可能であり、芳香族ジイソシアネート、脂環式ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネート化合物およびそれらの3量体等の誘導体が挙げられる。より好適にはジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、およびイソシアヌレート化合物等が挙げられる。ポリイソシアネート化合物と反応させる水酸基\*



【0014】〔式(I)、(II)中、R<sup>19</sup>は水素原子又はメチル基を表し、nは1～25の整数を示し、mは1～3の整数を示す。〕

一般式(I)、(II)で表される化合物の内、nが1～10、特に1～4であるものが特に好ましい。一般式(I)、(II)で表される化合物の内、特に好ましい化合物の具体例としては、メタクリロイルオキシエチルフォスフェート、ビス（メタクリロイルオキシエチル）フォスフェート、メタクリロイルオキシエチレングリコールフォスフェート等が挙げられる。

【0015】本発明で使用するリン酸エステル化合物は単独でも、複数の化合物の混合物でも良い。リン酸エステル化合物を含有する場合、その含有量は、エチレン性単量体中、1～60重量%が好ましく、特に5～50重量%が好ましい。次に、本発明における（B）成分の光重合開始系は、近赤外光を吸収しラジカルを発生するものであり、近赤外光を吸収して励起される増感色素（B1）と、増感色素の励起エネルギーを受け取ってラジカルを発生するラジカル発生剤（B2）から構成される。本発明に用いられるラジカル発生剤（B2）としては、ラジカル発生能の点から、s-トリアジン化合物又は有機ホウ素化合物が好ましく、なかでも有機ホウ素化合物が更に好ましい。

【0016】本発明で用いられるs-トリアジン化合物

\* 含有（メタ）アクリル酸エステルとしては複数のアクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基を有し、1個のヒドロキシル基を有する化合物であることが好ましい。具体的にはグリシジル（メタ）アクリレートと（メタ）アクリル酸との反応生成物、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

【0012】更に、本発明に用いられるエチレン性単量体として、少なくとも一つの（メタ）アクリロイルオキシ基を含有するリン酸エステル化合物（以下、「リン酸エステル化合物」と略す）が挙げられるが、該リン酸エステル化合物を含有する場合、耐刷性及び非画線部の抜け性改良の点で特に有用である。該化合物は、リン酸の水酸基の少なくとも一部がエステル化された化合物であり、しかも、（メタ）アクリロイルオキシ基を有する限り特に限定はされないが、具体的には例えば下記一般式(I)、(II)で示される化合物が挙げられる。

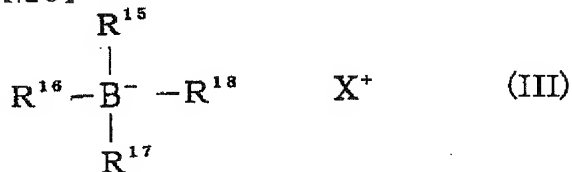
【0013】

【化2】

としては、例えば、2-（4-メトキシフェニル）-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-（4-メトキシナフチル）-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-（4-エトキシナフチル）-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-（4-エトキシカルボニルナフチル）-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン等のハロメチル化s-トリアジン化合物が挙げられる。本発明においてラジカル発生剤として用いられる有機ホウ素化合物は下記式(III)で表される基本構造を有する化合物である。

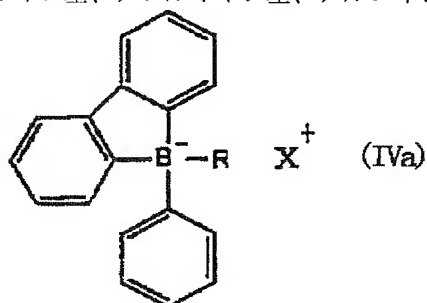
【0017】

【化3】



【0018】〔式(III)中、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>、R<sup>17</sup>、及びR<sup>18</sup>は各々独立して、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいアラールキル基、置換基を有していてもよいアルカリール基、置換基を有していてもよいアルケニ

ル基、置換基を有していてもよいアルキニル基、置換基を有していてもよい脂環式基、又は置換基を有していてもよい複素環基を示し、これらは互いに連結して環状構造を形成していてもよく、 $X^+$  は対カチオンを示す。] ここで、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、及び $R^{18}$  のアルキル基、及び脂環式基としては、炭素数が1~10のものが、アルケニル基、及びアルキニル基としては、炭素数が1~15のものが、又、アリール基、アラルキル基、及びアルカリール基としては、炭素数が6~20のものが、それぞれ好ましく、アリール基としてはフェニル基が特に好ましい。又、それらの置換基としてはアルキル基、アルコキシ基、カルボキシ基、アシルオキシ基、アルコキシ\*



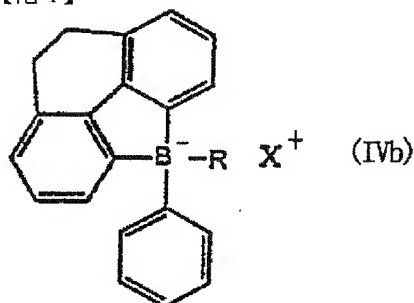
【0021】これらの有機ホウ素化合物における好ましいアニオンの具体例としては、例えば、*n*-ブチルトリフェニルホウ素アニオン、*n*-ブチルトリス(*p*-メチルフェニル)ホウ素アニオン、*n*-ブチルトリス(2, 4, 6-トリメチルフェニル)ホウ素アニオン、*n*-ブチルトリス(*p*-メトキシフェニル)ホウ素アニオン、*n*-ブチルトリス(*p*-クロロフェニル)ホウ素アニオン、*n*-ブチルトリス(*m*-フルオロフェニル)ホウ素アニオン、*n*-ブチルトリス(*p*-フルオロフェニル)ホウ素アニオン、*n*-ブチルトリス(2, 6-ジフルオロフェニル)ホウ素アニオン、*n*-ブチルトリス(2, 4, 6-トリフルオロフェニル)ホウ素アニオン、*n*-ブチルトリス(2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル)ホウ素アニオン、*n*-ブチルトリス(*m*-トリフルオロメチルフェニル)ホウ素アニオン、*n*-ブチルトリス(3, 5-ジトリフルオロメチルフェニル)ホウ素アニオン、*n*-ブチルトリス(2, 6-ジフルオロ-3-ピロリルフェニル)ホウ素アニオン、*n*-ヘキシルトリス(*m*-フルオロフェニル)ホウ素アニオン等が挙げられる。対カチオンとしては特開昭62-143044号公報、特開昭62-150242号公報に記載のカチオン染料のような可視光領域に吸収のあるものは安定性の点で劣るため、できるだけ可視光領域に吸収の無いものが好ましい。例えば、アンモニウム、ホスホニウム、アルソニウム、スチボニウム、オキソニウム、スルホニウム、セレノニウム、スタンニウム、ヨードニウム等のオニウムカチオン基、遷移金属配位カチオン錯体等を挙げることができる。中でも、アンモニウムカチオンが好ましく、

\*カルボニル基、ヒドロキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、ハロゲン化アルキル基、又はハロゲン原子等が挙げられ、ハロゲン原子が特に好ましい。安定性並びに高重合活性の観点から $R^{15} \sim R^{18}$  の内3個が置換基を有してもよいアリール基、1個が置換基を有していてもよいアルキル基であるトリアリールアルキルホウ素化合物が好ましい。

【0019】また、ホウ素と結合したアリール基同士が下記式(IVa)、(IVb)のように化学結合を有したものが好ましい。なお、ここで、Rはアルキル基である。

【0020】

【化4】



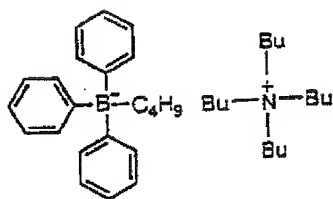
テトラアルキル(炭素数1~10)アンモニウムカチオンが特に好ましい。上記条件を満たす有機ホウ素化合物としては、例えば、特開平9-188686号公報、特開平9-188685号公報、特開平9-188710号公報、特開平9-106242号公報、特開平8-217813号公報に記載の有機ホウ素アンモニウム錯体、特開平6-157623号公報、特開平6-175564号公報、特開平6-175561号公報に記載の有機ホウ素スルホニウム錯体あるいは有機ホウ素オキソスルホニウム錯体、特開平6-175554号公報、特開平6-175553号公報に記載の有機ホウ素ヨードニウム錯体、特開平9-188710号公報に記載の有機ホウ素ホスホニウム錯体、特開平6-348011号公報、特開平7-128785号公報、特開平7-140589号公報、特開平7-306527号公報、特開平7-292014号公報等の有機ホウ素遷移金属配位錯体等を具体例として挙げることができる。このような化合物の具体例としては、例えば以下の化合物を挙げることができる。なお、以下の例示において、Meはメチル基を、Etはエチル基を、Buはブチル基をそれぞれ示す。

【0022】

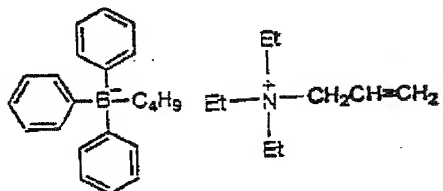
【化5】

B-1

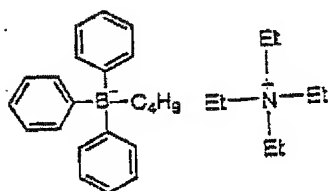
9



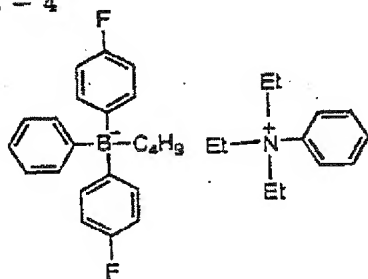
B-2



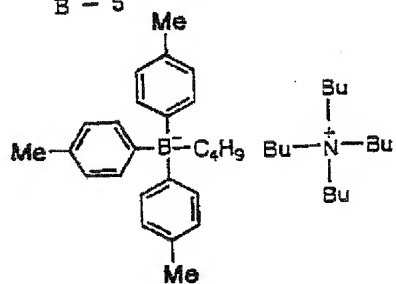
B-3



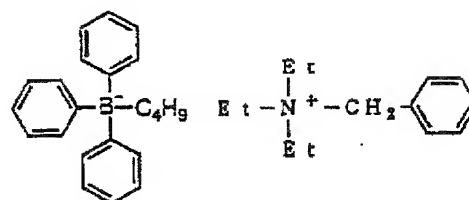
B-4



B-5

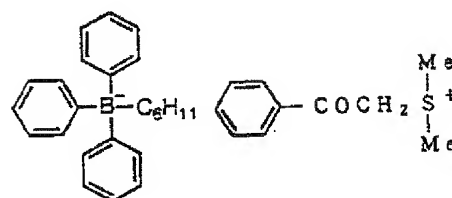


B-6



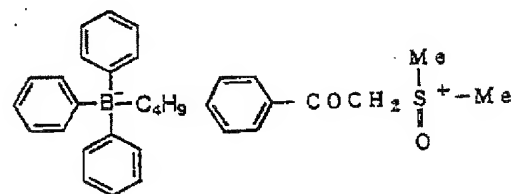
10

B-7



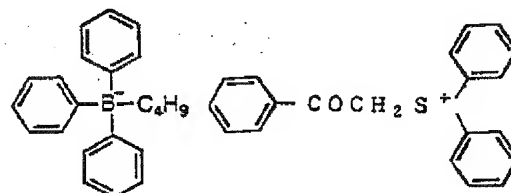
B-8

20



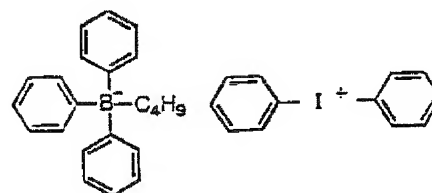
B-9

30



B-10

40



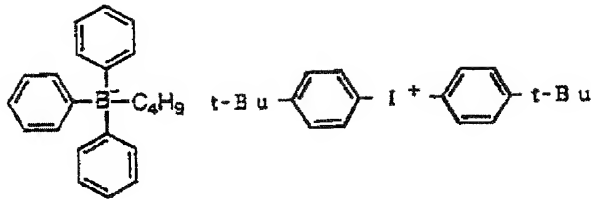
【0023】

【化6】

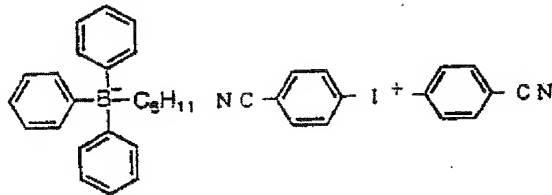
【0024】

【化7】

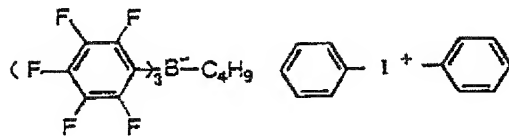
B-11



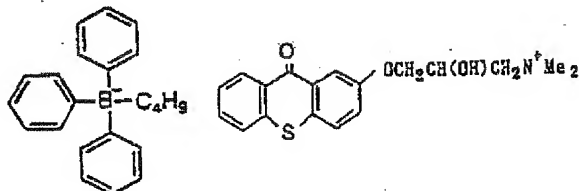
B-12



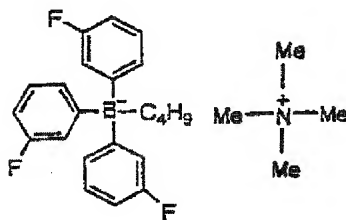
B-13



B-14



B-15



【0025】また、s-トリアジン、有機ホウ素化合物以外のラジカル発生剤としては、2-トリクロロメチル-5-(2'-ベンゾフリル)-1,3,4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-[β-(2'-ベンゾフリル)ビニル]-1,3,4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-[β-(2'-(6''-ベンゾフリル)ビニル)]-1,3,4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-フリル-

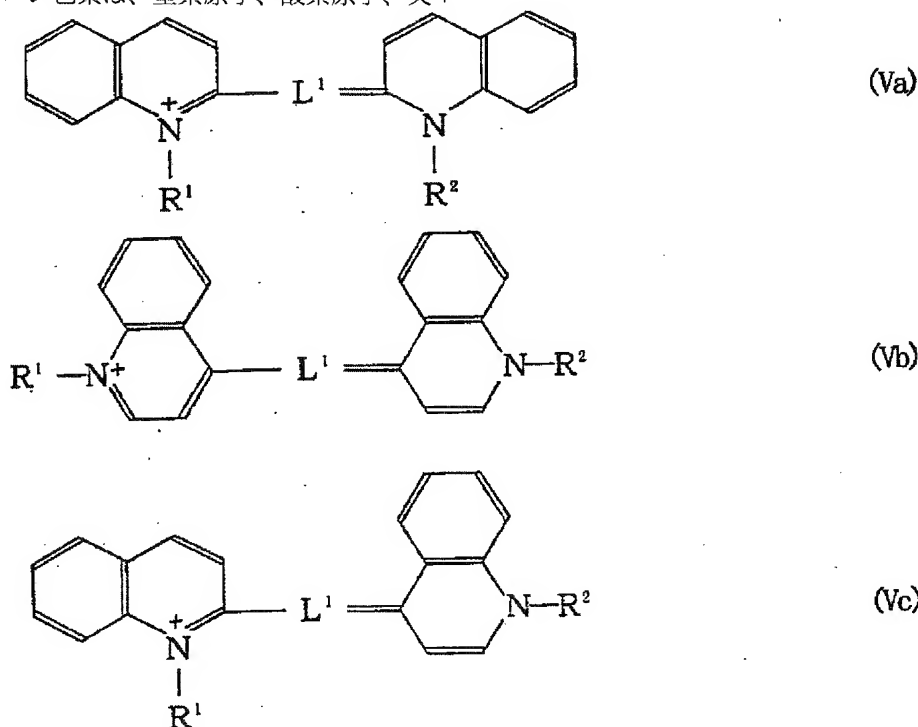
1,3,4-オキサジアゾール等のハロメチル化オキサジアゾール化合物、2-(2'-クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール2量体、2-(2'-クロロフェニル)-4,5-ビス(3'-メトキシフェニル)イミダゾール2量体、2-(2'-フルオロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール2量体、2-(2'-メトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール2量体、2-(4'-メトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール2量体等のイミダゾール化合物、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のベンゾイン化合物、2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-t-ブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン等のアントラキノン化合物、ベンズアンスロン化合物、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、2-メチルベンゾフェノン、3-メチルベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、2-クロロベンゾフェノン、4-ブロモベンゾフェノン、2-カルボキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン化合物、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、α-ヒドロキシ-2-メチルフェニルプロパノン、1-ヒドロキシ-1-メチルエチル-(p-イソプロピルフェニル)ケトン、1-ヒドロキシ-1-(p-ドデシルフェニル)ケトン、2-メチル-(4'-(メチルチオ)フェニル)-2-モルホリノ-1-プロパノン、1,1,1-トリクロロメチル-(p-ブチルフェニル)ケトン等のアセトフェノン化合物、チオキサントン、2-エチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン等のチオキサントン化合物、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル、p-ジエチルアミノ安息香酸エチル等の安息香酸エステル、9-フェニルアクリジン、9-(p-メトキシフェニル)アクリジン等のアクリジン化合物、9,10-ジメチルベンズフェナジン等のフェナジン化合物、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ジクロライド、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-フェニル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,3,5,6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,4,6-トリフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-2,6-ジフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-2,6-ジフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-2,4-ジフルオロフェニ-1-イル、ジ-メチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,3,



4, 5, 6-ペンタフルオロフェニール-1-イル、ジメチルシクロペンタジエニル-1-ビス-2, 6-ジフルオロフェニール-1-イル、ジシクロペンタジエニル-1-2, 6-ジフルオロ-3-(ピル-1-イル)-フェニール-1-イル等のチタノセン化合物等を挙げることができる。次に本発明に用いられる増感色素(B1)としては赤外領域、より具体的には780nm以上の赤外領域に強い吸収を有する化合物が好ましい。

【0026】このような化合物としては例えばフタロシアニン色素、シアニン色素、アントラキノ色素、アミニウム色素、イミニウム色素、ジインモニウム色素、チオールニッケル錯塩色素、ナフトキノ色素、フルグド色素等を挙げることができる。これらの内、感度の点からフタロシアニン色素、シアニン色素が好ましく、シアニン色素が更に好ましい。

【0027】シアニン色素は、窒素原子、酸素原子、又\*



【0029】〔式(Va)、(Vb)、及び(Vc)中、 $R^1$  及び  $R^2$  は各々独立して、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルキニル基、又は置換基を有していてもよいフェニル基を示し、 $L^1$  は置換基を有していてもよいトリ、ペンタ、ヘプタ、ノナ、又はウンデカメチン基を示し、該ペンタ、ヘプタ、ノナ、又はウンデカメチン基上の2つの置換基が互いに連結して炭素数4~7のシクロアルケン環、シクロアルケノン環、シクロアルケンジオン環、又はシクロアルケンチオン環を形成していてもよく、キノリン環は置換基を有していてもよく、その場合、隣接する2つの置換基が互いに連結して縮合ベンゼン環を形成していてもよい。〕

\*は硫黄原子等の複素原子或いは複素環がポリメチン(—CH=)。鎖で結合された構造のものであり、具体的には、例えば、キノリン系(所謂、狭義のシアニン系)、インドール系(所謂、インドシアニン系)、イミノシクロヘキサジエン系(所謂、ポリメチン系)、ベンゾチアゾール系(所謂、チオシアニン系)、ピリリウム系、チアピリリウム系、スクアリリウム系、クロコニウム系、アズレニウム系等が挙げられる。シアニン色素は通常、発色団としてのシアニン色素カチオンが、対アニオンを伴った塩として用いられる。塩は分子内塩でも良い。本発明においては、前記シアニン系色素カチオンの中で、キノリン系色素カチオンとしては、特に、下記一般式(Va)、(Vb)、又は(Vc)で表されるものが好ましい。

【0028】

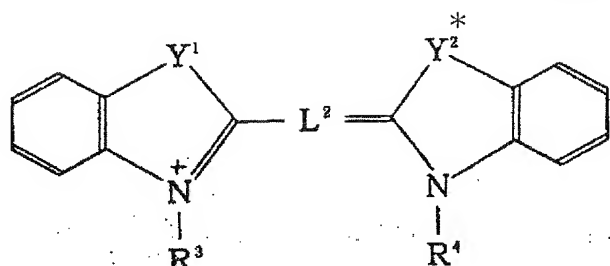
【化8】

【0030】ここで、式(Va)、(Vb)、及び(Vc)中の $R^1$  及び  $R^2$  がアルキル基であるときの炭素数は、通常1~15、好ましくは1~5、アルケニル基、アルキニル基であるときの炭素数は、通常2~15、好ましくは2~5であり、それらにおける置換基としては、アルコキシ基、フェノキシ基、ヒドロキシ基、又はフェニル基等が挙げられ、 $L^1$  における置換基としては、アルキル基、アミノ基、アリールメルカプト基、複素芳香族メルカプト基、又はハロゲン原子等が挙げられ、キノリン環における置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、又はハロゲン原子等が挙げられる。

【0031】又、インドール系、及びベンゾチアゾール系色素カチオンとしては、特に、下記一般式(VI)で表さ

れるものが好ましい。

【0032】



(VI)

【0033】〔式(VI)中、 $Y^1$  及び  $Y^2$  は各々独立して、ジアルキルメチレン基又は硫黄原子を示し、 $R^3$  及び  $R^4$  は各々独立して、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルキニル基、又は置換基を有していてもよいフェニル基を示し、 $L^2$  は置換基を有していてもよいトリ、ペンタ、ヘプタ、ノナ、又はウンデカメチン基を示し、該ペンタ、ヘプタ、ノナ、又はウンデカメチン基上の2つの置換基が互いに連結して炭素数4～7のシクロアルケン環、シクロアルケノン環、シクロアルケンジオン環、又はシクロアルケンチオン環を形成していてもよく、縮合ベンゼン環は置換基を有していてもよく、その場合、隣接する2つの置換基が互いに連結して縮合ベンゼン環を形成していてもよい。〕

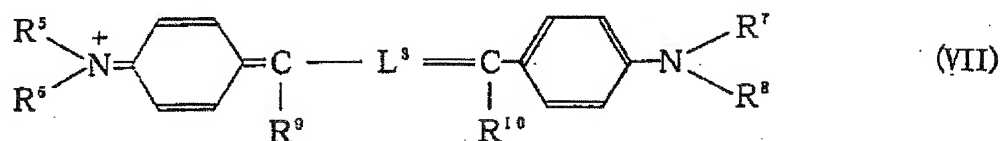
【0034】ここで、式(VI)中の  $R^3$  及び  $R^4$  がアルキ※

ル基であるときの炭素数は、通常1～15、好ましくは1～5、アルケニル基、アルキニル基であるときの炭素数は、通常2～15、好ましくは2～5であり、それらにおける置換基としては、アルコキシ基、フェノキシ基、ヒドロキシ基、又はフェニル基等が挙げられ、 $L^2$  における置換基としては、アルキル基、アミノ基、アリールメルカプト基、複素芳香族メルカプト基、又はハロゲン原子等が挙げられ、ベンゼン環における置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、又はハロゲン原子等が挙げられる。

【0035】又、イミノシクロヘキサジエン系色素カチオンとしては、特に、下記一般式(VII) で表されるものが好ましい。

【0036】

【化10】



(VII)

【0037】〔式(VII) 中、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、及び  $R^8$  は各々独立して、アルキル基を示し、 $R^9$  及び  $R^{10}$  は各々独立して、置換基を有していてもよいアリール基、フリル基、又はチエニル基を示し、 $L^3$  は置換基を有していてもよいモノ、トリ、ペンタ、又はヘプタメチン基を示し、該トリ、ペンタ、又はヘプタメチン基上の2つの置換基が互いに連結して炭素数4～7のシクロアルケン環、シクロアルケノン環、シクロアルケンジオン環、又はシクロアルケンチオン環を形成していてもよく、キノン環及びベンゼン環は置換基を有していてもよい。〕

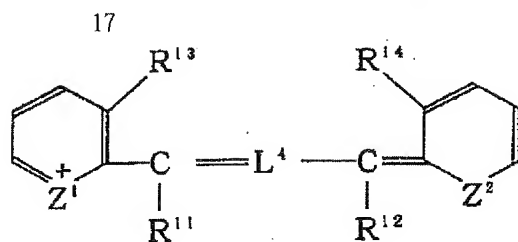
【0038】ここで、式(VII) 中の  $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、及び  $R^8$  がアルキル基であるときの炭素数は、通常1～15、好ましくは1～5であり、 $R^9$  及び  $R^{10}$  がアリール基であるときの炭素数は、通常6～20、好ましくは6～15であり、 $R^9$  及び  $R^{10}$  として具体的には、フェ

ニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、2-フリル基、3-フリル基、2-チエニル基、3-チエニル基等が挙げられ、それらの置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、ジアルキルアミノ基、ヒドロキシ基、又はハロゲン原子等が挙げられ、 $L^3$  における置換基としては、アルキル基、アミノ基、アリールメルカプト基、複素芳香族メルカプト基、又はハロゲン原子等が挙げられ、キノン環及びベンゼン環における置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、又はハロゲン原子等が挙げられる。

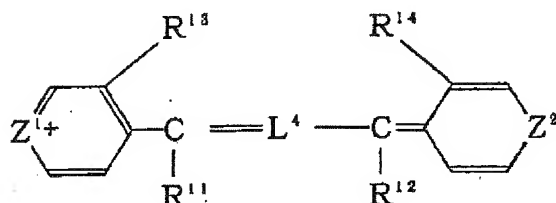
【0039】又、ピリリウム系、及びチオピリリウム系色素カチオンとしては、特に、下記一般式(VIIIa)、(VIIIb)、又は(VIIIc) で表されるものが好ましい。

【0040】

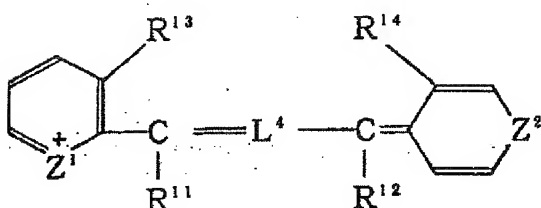
【化11】



(VIIIa)



(VIIIb)



(VIIIc)

【0041】式(VIIIa)、(VIIIb)、及び(VIIIc)中、 $Z^1$  及び  $Z^2$  は各々独立して、酸素原子又は硫黄原子を示し、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、及び  $R^{14}$  は各々独立して、水素原子又はアルキル基、又は、 $R^{11}$  と  $R^{13}$ 、及び  $R^{12}$  と  $R^{14}$  が互いに連結して炭素数5又は6のシクロアルケン環を形成していてもよく、 $L^4$  は置換基を有していてもよいモノ、トリ、ペンタ、又はヘプタメチン基を示し、該トリ、ペンタ、又はヘプタメチン基上の2つの置換基が互いに連結して炭素数4～7のシクロアルケン環、シクロアルケノン環、シクロアルケンジオン環、又はシクロアルケンチオン環を形成していてもよく、ピリリウム環及びチアピリリウム環は置換基を有していてもよく、その場合、隣接する2つの置換基が互いに連結して縮合ベンゼン環を形成していてもよい。]

【0042】ここで、式(VIIIa)、(VIIIb)、及び(VIIIc)中の $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、及び $R^{14}$ がアルキル基であるときの炭素数は、通常1～15、好ましくは1～5であり、 $L^4$ における置換基としては、アルキル基、アミノ基、アリールメルカプト基、複素芳香族メルカプト基、又はハロゲン原子等が挙げられ、ピリリウム環及びチアピリリウム環における置換基としては、フェニル基、ナフチル基等のアリール基等が挙げられる。

【0043】尚、前記一般式(Va～c)、(VI)、(VII)、及び(VIIIa～c)で表される各シアニン系色素カチオンの

対アニオンとしては、具体的には、例えば、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ 、 $ClO_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $SbF_6^-$ 、 $AsF_6^-$ 、及び、 $BF_4^-$ 、 $BCl_4^-$ 等の無機硼素酸等の無機酸アニオン、並びに、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、酢酸、及び、メチル、エチル、プロピル、ブチル、フェニル、メトキシフェニル、ナフチル、フルオロフェニル、ジフルオロフェニル、ペンタフルオロフェニル、チエニル、ピロリル等の有機基を有する有機硼素酸等の有機酸アニオンを挙げることができる。

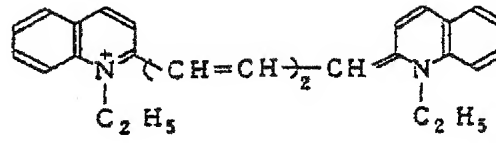
【0044】以上、前記一般式(Va～c)で表されるキノリン系色素カチオン、前記一般式(VI)で表されるインドール系又はベンゾチアゾール系色素カチオン、前記一般式(VII)で表されるイミノシクロヘキサジエン系色素カチオン、及び前記一般式(VIIIa～c)で表されるピリリウム系又はチオピリリウム系色素カチオンの中で、本発明においては、前記一般式(VI)で表されるインドール系又はベンゾチアゾール系色素カチオンが特に好ましい。

【0045】これらの各シアニン系色素カチオンの具体例を以下に示す。但し、(VI-11)は分子内塩を形成している例である。

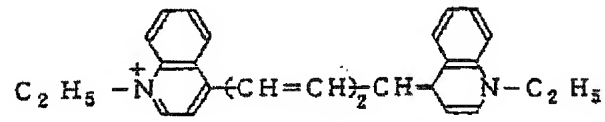
【0046】

【化12】

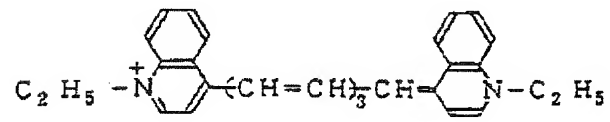
(V-1)



(V-2)



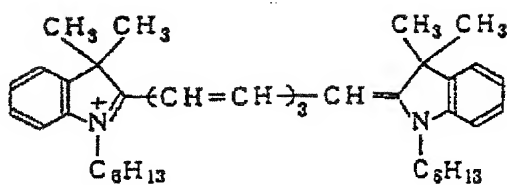
(V-3)



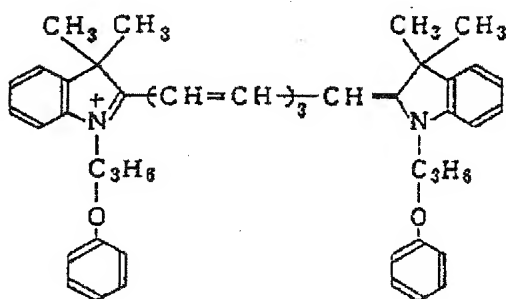
【0047】

【化13】

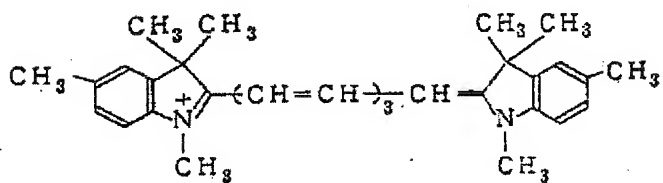
(VI-1)



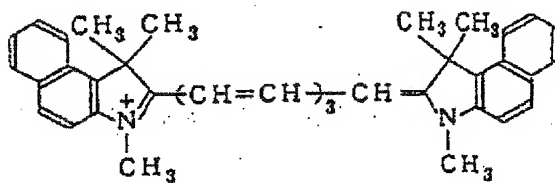
(VI-2)



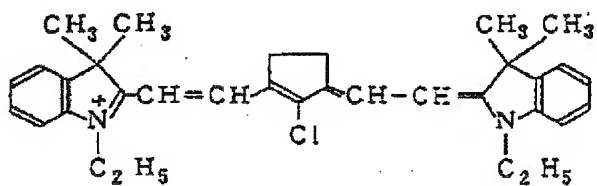
(VI-3)



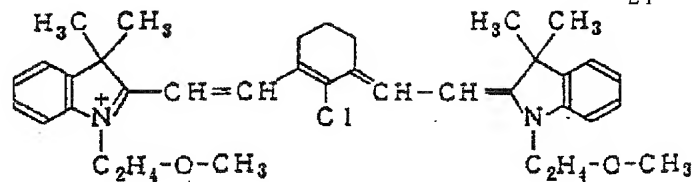
(VI-4)



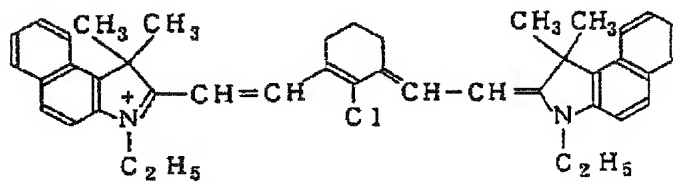
(VI-5)



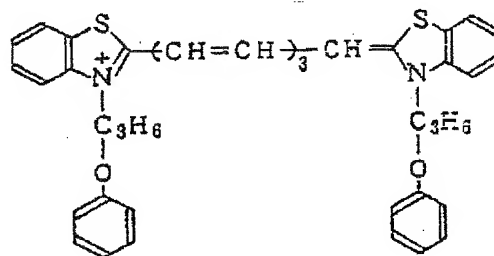
(VI-6)



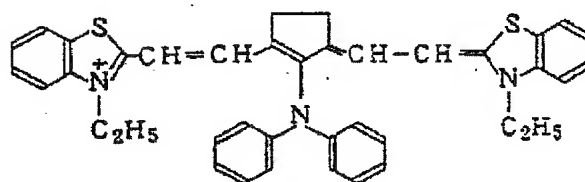
(VI-7)



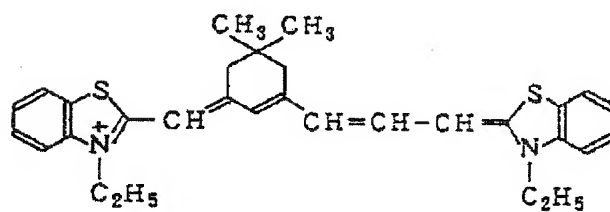
(VI-8)



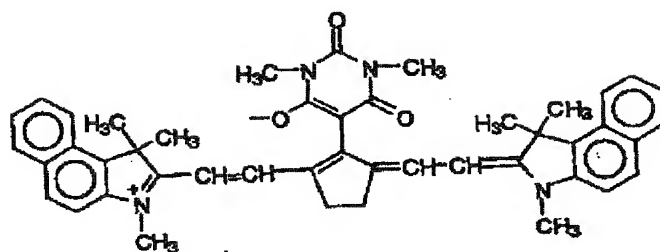
(VI-9)



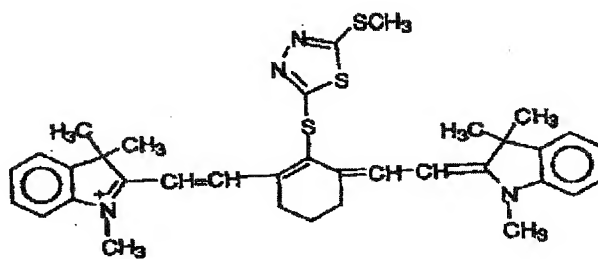
(VI-10)



(VI-11)



(VI-12)



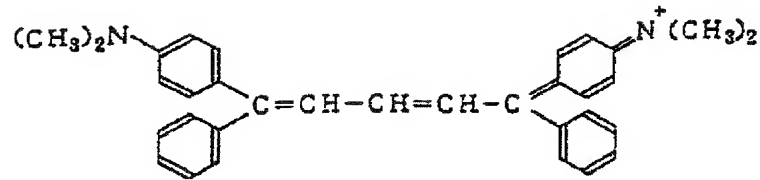
【0050】

【化16】

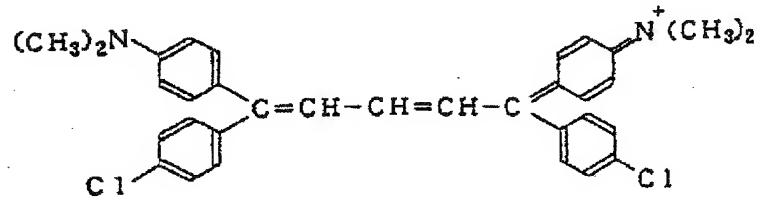
27

28

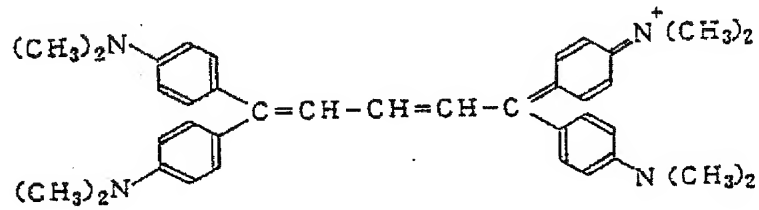
(VII-1)



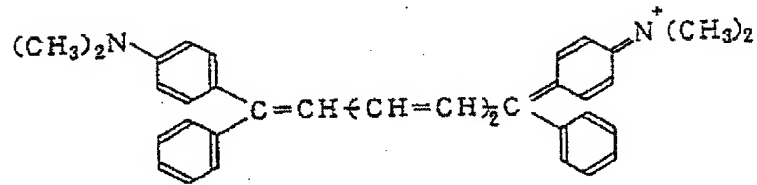
(VII-2)



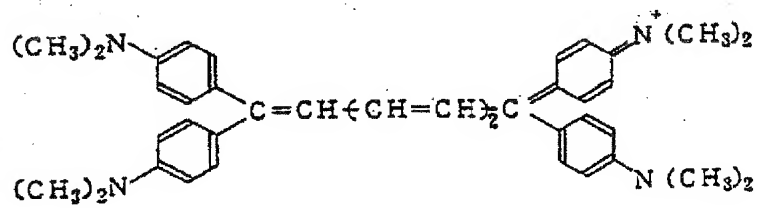
(VII-3)



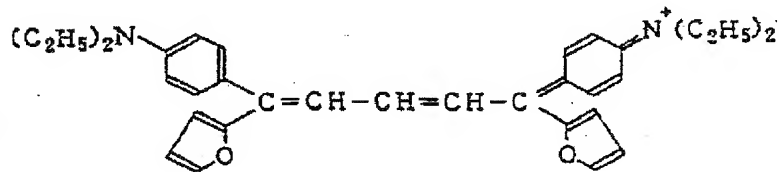
(VII-4)



(VII-5)

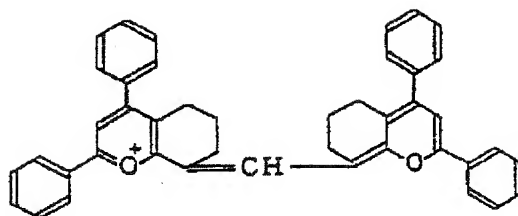


(VII-6)

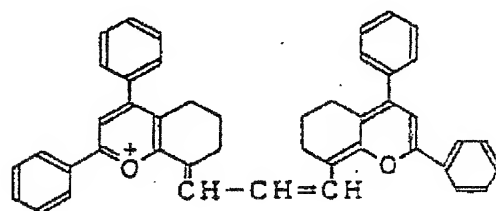




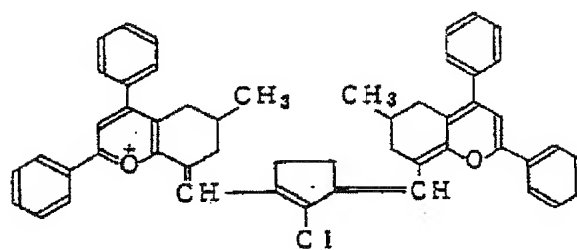
(VIII-1)



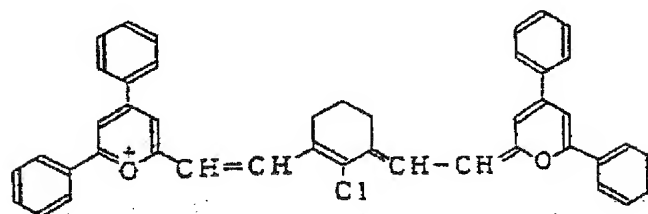
(VIII-2)



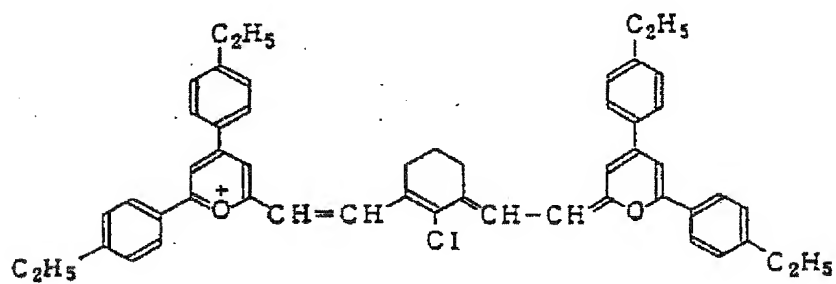
(VIII-3)

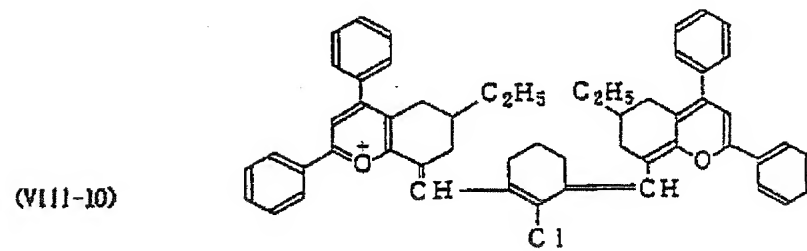
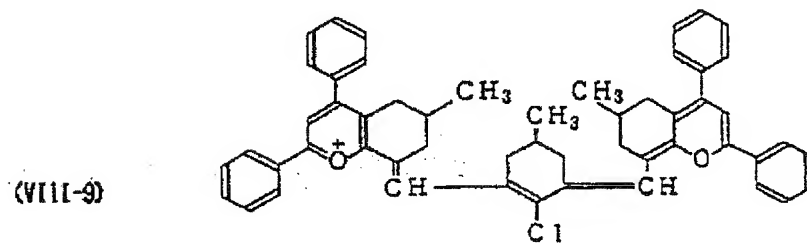
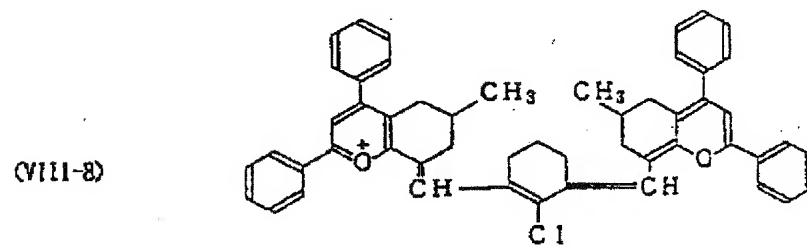
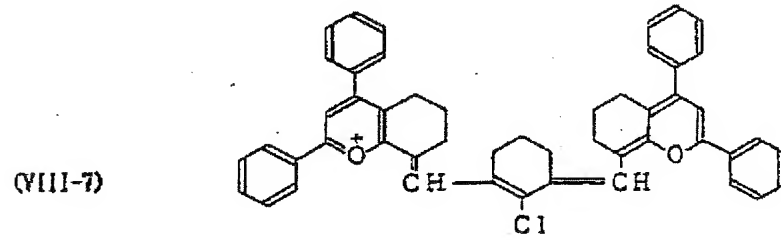
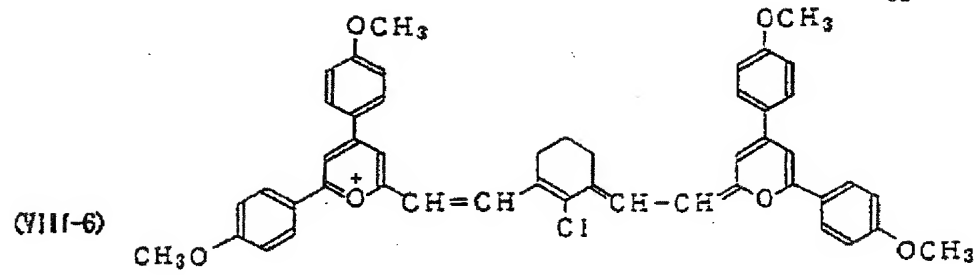


(VIII-4)

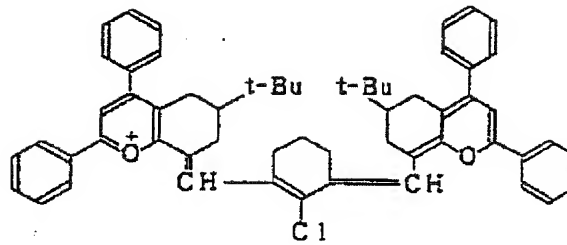


(VIII-5)

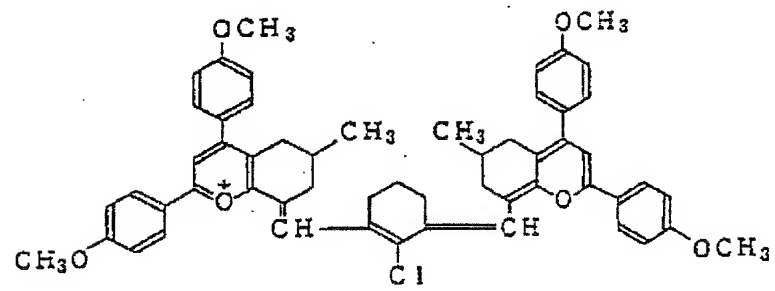




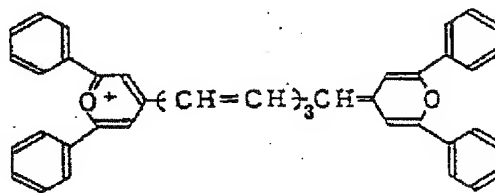
(VIII-11)



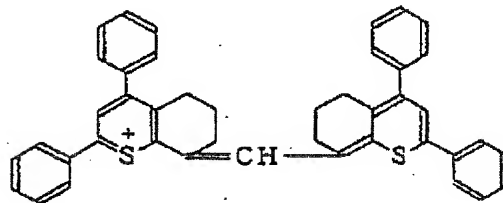
(U) (F-12)



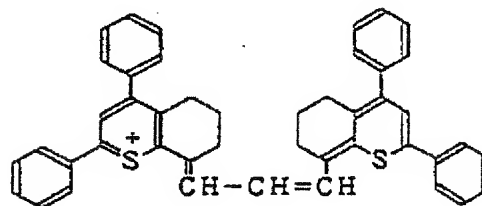
(VII-13)



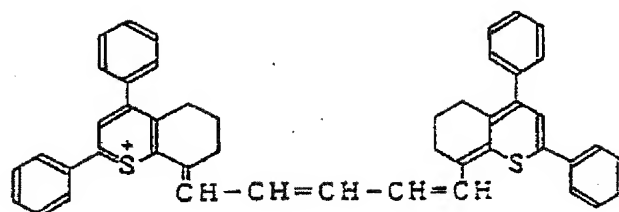
(VIII-14) :



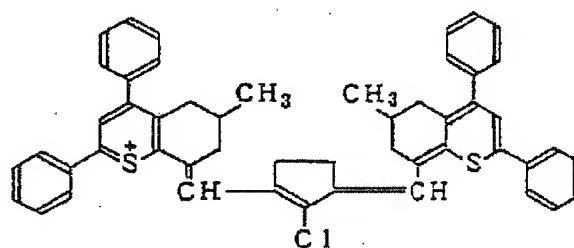
(VII-15)



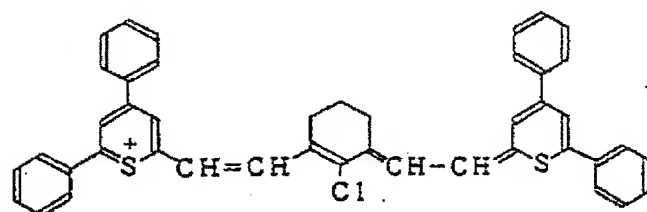
(VIII-16)



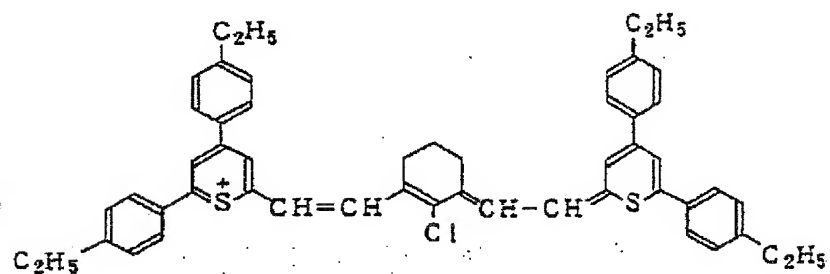
(VIII-17)



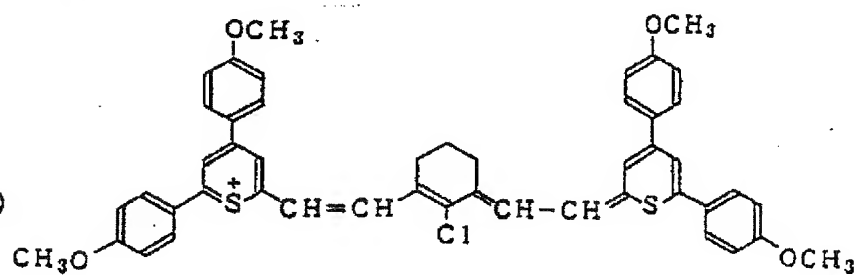
(VIII-18)



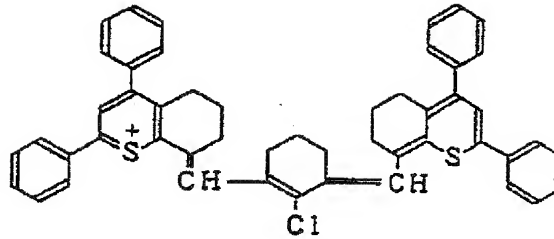
(VIII-19)



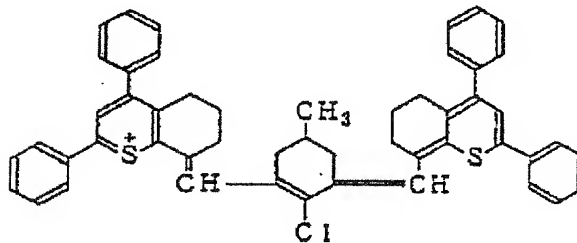
(VIII-20)



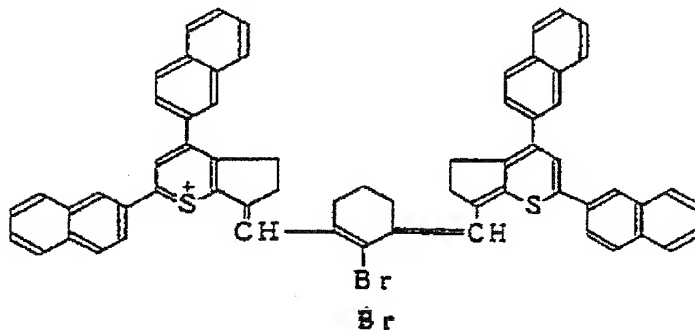
(VIII-21)



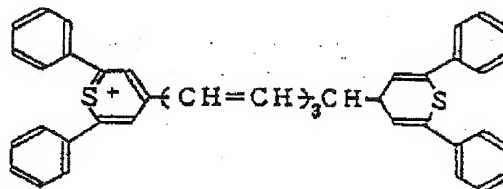
(VIII-22)



(VIII-23)



(VIII-24)



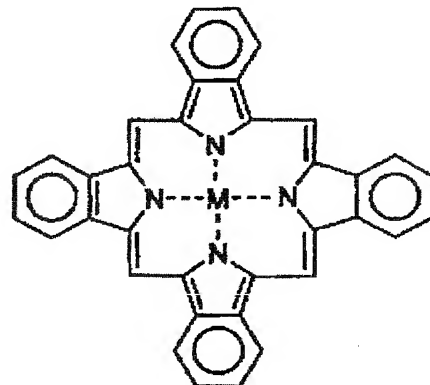
【0056】尚、前記具体例において、対アニオンは、具体的には、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、p-トルエンスルホン酸、又は1-ナフタレンスルホン酸である。

【0057】又、フタロシアニン系増感色素としては、下記一般式(IX)で表されるものが好ましい。

【0058】

【化22】

40



(IX)

【0059】〔式(IX)中、Mは水素原子、 $\text{SnCl}_2$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{Ni}$ のいずれかを表し、ベンゼン環はそれぞれのo-位又はm-位にアルコキシ基、アルキルチオキシ基、アリールオキシ基、アリールチオキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、

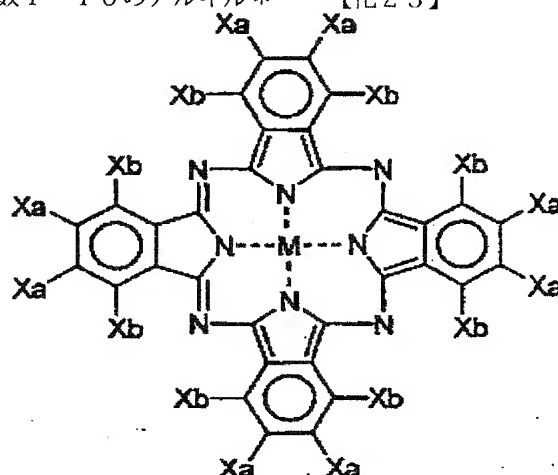
アルキルアミノ基、アリールアミノ基を置換基としてもよく、さらに、ベンゼン環は、隣接する2つの置換基が互いに連結して縮合ベンゼン環を形成していてもよい。]

【0060】ここで、(IX)中、MとしてはZn、SnCl<sub>2</sub>が好ましく、ベンゼン環上の置換基としては、炭素数1~10のアルコキシ基、炭素数1~10のアルキル\*

\*チオキシ基、炭素数6~20のアリールオキシ基、炭素数6~20のアリールチオキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子が好ましく、特にベンゼン環のm-位に置換基を有するものが有機溶剤への溶解性に優れ好ましい。フタロシアニン系増感色素の具体例を下記に示す。

【0061】

【化23】



	Xa	Xb	M
IX-1	-SC <sub>4</sub> H <sub>9-n</sub>	F	SnCl <sub>2</sub>
IX-2	-SC <sub>4</sub> H <sub>9-n</sub>	-SC <sub>4</sub> H <sub>9-n</sub>	SnCl <sub>2</sub>
IX-3	-SPh	F	SnCl <sub>2</sub>
IX-4	-SPh	-SPh	SnCl <sub>2</sub>

\* Phは、フェニル基を示す。

【0062】上記の増感色素は、近赤外光を吸収した後、ラジカル発生剤にエネルギーを受け渡すので、ラジカル発生剤の近傍に存在することが重要である。従って、光重合性組成物中に相溶していることが好ましい。組成物中に相溶する程度は、有機溶媒に対する溶解度が指標となり、例えばシクロヘキサノンに対する溶解度としては、25℃において0.5g/L以上が好ましく、1g/L以上が更に好ましい。

【0063】また、近赤外光を効率よく吸収するためには、700~1300nmの範囲に極大吸収を有するものが好ましく、400~1300nmの範囲においては700~1300nmに吸収の最大ピークを有するものが更に好ましい。次に、本発明の光重合性組成物は、原子団[-N-CH<sub>2</sub>-]を有するアミン化合物(C)を含有することが特徴である。

【0064】このようなアミン化合物を光重合性組成物

中に配合することによって、本発明の効果である塗布後の保存安定性が発現する理由は必ずしも明確ではないが、以下のように推定している。本発明の如き光重合性組成物は、エチレン性単量体や、高分子結合材として、プレステッド酸性基を有する化合物(例えば、カルボン酸、リン酸の部分エステル等)が用いられる場合が多い。従って、光重合性組成物は、組成物中のプレステッド酸によって徐々に劣化することが考えられる。該組成物中にプレステッド塩基性化合物が存在するとプレステッド酸による劣化を抑える作用を有するものと考えられる。プレステッド塩基性化合物のうち、本発明に用いられるアミン化合物は、適当なプレステッド塩基性を示し、しかもレジスト材料として用いた場合の感度その他に影響を与えないことから有用で有ると考えられる。

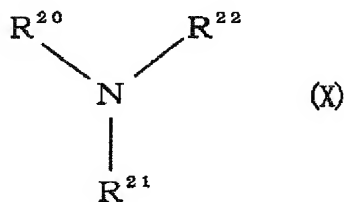
【0065】原子団[-N-CH<sub>2</sub>-]を有するアミン

化合物としては、分子内に窒素—メチレン結合を少なくとも1つ有するものであればモノアミンに限定されず、ジアミン、トリアミン等のポリアミンであってもよく、又、第1アミン、第2アミン、第3アミンのいずれであってもよい。具体的には、ブチルアミン、ジブチルアミン、トリブチルアミン、アミルアミン、ジアミルアミン、トリアミルアミン、ヘキシルアミン、ジヘキシルアミン、トリヘキシルアミン、アリルアミン、ジアリルアミン、トリアリルアミン等の脂肪族アミン、ベンジルアミン、ジベンジルアミン、トリベンジルアミン等のベンジル基を有するアミン、トリエタノールアミン等の水酸基が置換した脂肪族アミン、ヘキサメチレンジアミン等のジアミンが挙げられる。これらアミン化合物のうち、ブレンステッド塩基性を考慮すると、アミン化合物の窒素原子が直接芳香族環に結合している場合は、窒素原子上の非共有電子対が芳香族環と共鳴してブレンステッド塩基性が弱まるので、好ましくは、窒素原子が直接芳香族環に結合していないものが好ましい。一方、アルキル基のように〔CH<sub>2</sub>〕原子団が窒素原子上に結合している場合はブレンステッド塩基性が強まるので、アミン化合物の窒素原子と結合している〔CH<sub>2</sub>〕原子団は少なくとも1つあればよいが、2つ以上のものが好ましく、3つのものが更に好ましい。

【0066】アニリンやトリフェニルアミンの如く窒素原子が芳香族環でのみ置換されたアミン化合物は本発明に用いられるアミン化合物としては適さない。以上の点も考慮すると、本発明においてアミン化合物としては、下記一般式(X)で表されるものが好ましい。

【0067】

【化24】



【0068】〔式(X)中、R<sup>20</sup>、R<sup>21</sup>及びR<sup>22</sup>はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、またはアラルキル基を表すが、少なくとも1つはアルキル基又はアラルキル基である。〕

【0069】一方、本発明のアミン化合物としては、実用上光重合性組成物層を塗布・乾燥した際、光重合性組成物層に残る必要があること、又臭気等の取り扱い性上問題が無い必要があることから、常圧下での沸点は80℃以上のものが好ましく、130℃以上のものが更に好ましい。また、同じ理由から分子量は、100以上が好ましく、150以上が更に好ましい。また常温(20℃)で固体であれば特に好ましい。

【0070】上述の観点から、炭素数6以上の第3アミンが好ましく、なかでもトリベンジルアミンが最も好ま

しい。本発明において、光重合性組成物を構成する前記エチレン性単量体、前記光重合開始系、及び前記アミン化合物の光重合性組成物全体に占める割合としては、エチレン性単量体が10～70重量%、光重合開始系としての増感色素が0.01～20重量%、同じくラジカル発生剤が0.1～30重量%、アミン化合物が0.05～20重量%であるのがそれぞれ好ましく、エチレン性単量体が15～50重量%、光重合開始系としての増感色素が0.05～10重量%、同じくラジカル発生剤が0.5～20重量%、アミン化合物が0.07～10重量%であるのがそれぞれ更に好ましい。

【0071】本発明の光重合性組成物は、上述の各成分の他に、必要に応じて(D)450～650nmに吸収極大ピークを有する着色染料、(E)高分子結合材、を含有していても良い。本発明に必要なに応じて用いられる(D)450～650nmに吸収極大ピークを有する着色染料は、可視画性を発現するものであり、近赤外光を実質的に吸収しないか、吸収してもラジカル発生剤にエネルギーを受け渡してラジカルを発生する能力がない点で(B1)成分の増感色素とは異なるものである。このような着色染料としては、塩基性染料、反応性染料、酸性染料、直接染料が挙げられるが、着色染料添加の際、700～1300nmレーザー露光における感度の低下が少ないという本発明の効果の点で特に塩基性染料が好ましく、中でも発色性に優れたトリフェニルメタン系染料が特に好ましい。

【0072】上記のトリフェニルメタン染料以外の着色染料としては、特公平7-60268号公報に水溶性染料として例示の染料が挙げられる。前記(D)成分の450～650nmに吸収極大を有する着色染料は、光重合性組成物全体に対して、1～3重量%の範囲で用いることが好ましく、更に好ましくは1.5～2.5重量%である。1重量%未満では、着色が不十分で可視画性が劣り、現像後に明瞭な着色画像をうることができない。一方、3重量%を越えると、700～1300nmレーザー露光での感度低下を引き起こし、現像時に未露光部の残渣が生じ易い傾向となる。また、高分子結合材は、本発明の光重合性組成物においてバインダー樹脂として用いられる有機高分子化合物であり、例えば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、マレイン酸、スチレン、酢酸ビニル、塩化ビニリデン、マレイミド等の単独又は共重合体、並びに、ポリアミド、ポリエステル、ポリエーテル、ポリウレタン、ポリビニルブチラール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキシド、アセチルセルロース等の有機高分子が挙げられる。高分子結合材の光重合性組成物全体に占める割合として20～80重量%、特に30～70重量%の範囲で含有されているのが好ましい。高分子結合材としては、ブレンステッド酸性基を有するモノマーを構成単位として

含むものが好ましく、中でも、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート等の置換されていてもよい(メタ)アクリル酸エステルの少なくとも一種と(メタ)アクリル酸を共重合成分として含有する、分子内にカルボキシル基を含有する共重合体(以下、「カルボキシル基含有共重合体」と称する)が好ましい。本発明の光重合性組成物は、レジスト材料に一般的に用いることができるが、組成物が高い耐刷性を示すので、これを支持体上に塗設して光重合性平版印刷版として利用するのが有効である。光重合性平版印刷版に用いる場合、通常、前記の各成分を適当な溶媒に溶解した溶液として支持体表面に塗布した後、加熱乾燥させることにより印刷版とされる。

【0073】尚、前記光重合性組成物層の上には、酸素による重合禁止作用を防止するために、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキシド、セルロース等の酸素遮断層を設けても良い。ここで、その溶媒としては、使用成分に対して十分な溶解度を持ち、良好な塗膜性を与えるものであれば特に制限はないが、例えば、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート等のセロソルブ系溶媒、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールジメチルエーテル等のプロピレングリコール系溶媒、酢酸ブチル、酢酸アミル、酪酸エチル、酪酸ブチル、ジエチルオキサレート、ビルビン酸エチル、エチルー2-ヒドロキシブチレート、エチルアセトアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル等のエステル系溶媒、ヘプタノール、ヘキサノール、ジアセトンアルコール、フルフリルアルコール等のアルコール系溶媒、シクロヘキサノン、メチルアミルケトン等のケトン系溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等の高極性溶媒、或いはこれらの混合溶媒、更にはこれらに芳香族炭化水素を添加したもの等が挙げられる。溶媒の使用割合は、光重合性組成物の総量に対して、通常、重量比で1~20倍程度の範囲である。又、その塗布方法としては、従来公知の方法、例えば、回転塗布、ワイヤーバー塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ロール塗布、ブレード塗布、及びカーテン塗布等を用いることができる。塗布量は用途により異なるが、乾燥膜厚として、通常、3~70mg/dm<sup>2</sup>、好ましくは5~50mg/dm<sup>2</sup>、特に好ましくは10~30mg/dm<sup>2</sup>、

dm<sup>2</sup>の範囲とする。尚、その際の乾燥温度としては、例えば、60~170℃程度、好ましくは70~150℃程度、乾燥時間としては、例えば、5秒~10分間程度、好ましくは10秒~5分間程度が採られる。又、その支持体としては、例えば、アルミニウム、マグネシウム、銅、亜鉛、クロム、ニッケル、鉄等の金属又はそれらを主成分とした合金の板、それらの金属又は合金をメッキ又は蒸着した金属板、それらの金属の箔を貼着した紙、上質紙、アート紙、剥離紙等の紙、ガラス、セラミックス等の無機質板、ポリエチレンテレフタレート、ポリメチルメタクリレート、ポリアミド、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、セルローストリアセテート、セルロースアセテートブチレート等のプラスチックシート、それらのプラスチックを塗布した紙等が挙げられ、中で、アルミニウム板が特に好ましく、その厚さは、通常、0.01~10mm程度、好ましくは0.05~1mm程度である。アルミニウム板支持体としては、その表面への光重合性組成物層の形成に先立ち、通常、脱脂処理、粗面化処理(砂目立て処理)、陽極酸化処理、及び水洗浄処理等の表面処理が施されたものが用いられる。脱脂処理は、溶剤を用いて拭き取り、浸漬、蒸気洗浄する方法、アルカリ水溶液を用いて浸漬、噴霧した後、酸水溶液中で中和する方法、界面活性剤を用いて洗浄、噴霧する方法等の常法に従い、通常、室温~80℃程度の温度で、1秒~1分程度の時間でなされる。次いで施される粗面化処理(砂目立て処理)は、ボール研磨法、ブラシ研磨法、ブラスト研磨法、ホーニング研磨法、バフ研磨法等の機械的処理方法、電解エッチング法、化学エッチング法等の常法に従ってなされる。

【0074】中で、塩酸又は硝酸電解液中で交流又は直流により電解を行う電解エッチング法が好適であり、その際、酸濃度0.1~5重量%、印加電圧1~50V、電流密度10~200A/dm<sup>2</sup>、電気量100~2000C/dm<sup>2</sup>、温度10~50℃程度の範囲内の条件でなされるのが好ましい。次いで、電解エッチング法により粗面化された支持耐は、表面のスマットの除去やピット形状のコントロール等のために、硫酸、過硫酸、燐酸、硝酸、塩酸、弗酸等の酸、又は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリの水溶液に浸漬してデスマット処理が施されるのが好ましい。次いで施される陽極酸化処理は、硫酸、修酸、燐酸、クロム酸、マロン酸等の1種又は2種以上を含む水溶液を電解液とし、アルミニウム板を陽極として電解を行うことによりなされ、これにより形成される酸化皮膜量は、通常、1~50mg/dm<sup>2</sup>である。中で、硫酸又は/及び燐酸の水溶液を電解液とする方法が好適であり、具体的には、例えば、酸濃度10~50重量%で、電流密度1~60A/dm<sup>2</sup>、温度5~50℃で5~60秒間程度行われる。その後施される水洗浄処理は、水道水、地下水等をそのまま、又は軟化して用い、通常、室温~40℃程度



の温度で、1秒～5分間の時間、シャワー、スプレー、浸漬、塗布々することによりなされる。る。

【0075】支持体表面の粗さとしては、JIS B0601に規定される平均粗さRaで、通常、0.3～1.0μm、好ましくは0.4～0.8μm程度とされる。次に、本発明の組成物に適用し得る露光光源としては、700～1300nmに発振波長を有するレーザーであれば特に限定されないが、好ましくは800～850nm又は900～1100nmに発振波長を有するレーザーである。

【0076】露光は、レーザーの出力光強度0.1～100W、好ましくは0.5～70Wのレーザー光線を、2～30μm、好ましくは4～20μm径のビームスポットとし、0.1～500m/s、好ましくは0.3～400m/sの走査速度にて該ビームスポットを移動することにより行われる。画像形成材料上のレーザー光露光量が、100mJ/cm<sup>2</sup>以下、好ましくは70mJ/cm<sup>2</sup>以下となるように画像様露光する。下限は小さいほど好ましいが通常、実用上1mJ/cm<sup>2</sup>以上である。本発明の光重合性組成物は、かかる光源にて画像露光を行った後、水を主体とし、該光重合性組成物を現像可能な水性現像液、好ましくはアルカリ現像液、特に、界面活性剤とアルカリを含有する水溶液を用いて現像すれば、支持体上に画像を形成することができる。

【0077】この水溶液には、更に有機溶剤、緩衝剤を含有することができる。適当なアルカリ剤としては、珪酸ナトリウム、珪酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、第三リン酸ナトリウム、第二リン酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸ナトリウム等の無機アルカリ塩、及びトリメチルアミン、ジエチルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどの有機アミン化合物などが挙げられ、これらは単独もしくは組み合わせて使用できる。アルカリ現像液のpHは、通常9～14程度、好ましくは11～14である。界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルエステル類、ソルビタンアルキルエステル類、モノグリセリドアルキルエステル類等のノニオン系界面活性剤；アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキル硫酸

塩類、アルキルスルホン酸塩類、スルホコハク酸エステル塩類等のアニオン系界面活性剤；アルキルベタイン類、アミノ酸類等の両性界面活性剤が使用可能である。また、有機溶剤としては例えば、イソプロピルアルコール、ベンジルアルコール、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、フェニルセロソルブ、プロピレングリコール、ジアセトンアルコール等を必要により含有させることが可能である。現像方法としては特に限定されないが、現像液に浸漬揺動する方法や物理的にブラシなどで現像液で溶解しかかった非画像部を除去する方法や、現像液をスプレー状に吹き付けて非画像部を除く方法などが挙げられる。現像時間は、上記現像方法に応じて未露光部が十分に除去できる時間を選定すればよく、5秒～10分の範囲から適宜選ばれる。

【0078】現像後は、特に印刷版において必要に応じてアラビアガムなどの親水化処理などを適宜行っても良い。また、必要に応じて現像前に予め酸素遮断層を水洗しても良い。

【0079】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

実施例1～2及び比較例1～2

砂目立て処理及び陽極酸化処理を施したアルミニウム板（厚さ0.29mm）を支持体として用い、該アルミニウム支持体表面に、下記の光重合性組成物塗布液をワイヤーバーを用いて塗布し、70℃で2分間乾燥させて膜重量20mg/dm<sup>2</sup>の光重合性組成物層を形成し、さらにその上に、ポリビニルアルコールとポリビニルピロリドンの混合水溶液（ポリビニルアルコール：ポリビニルピロリドン＝70重量%：30重量%）を塗布し、70℃で4分間乾燥させて膜重量30mg/dm<sup>2</sup>のオーバーコート層を形成して光重合性平版印刷版を作製した。

（光重合性組成物塗布液）

（A）エチレン性単量体

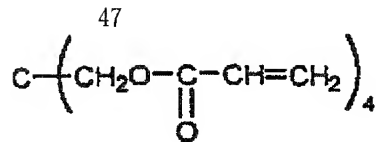
下記化合物（A-1） 22重量部

下記化合物（A-2） 22重量部

下記化合物（A-3） 11重量部

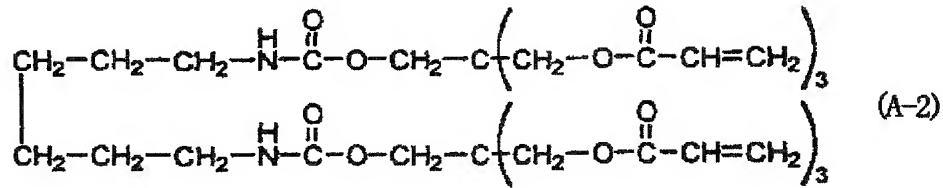
【0080】

【化25】

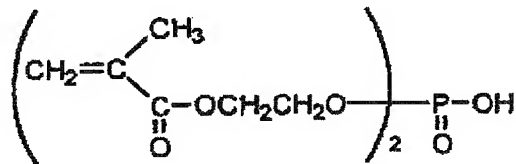


48

(A-1)



(A-2)



(A-3)

【0081】

(B) 光重合開始系

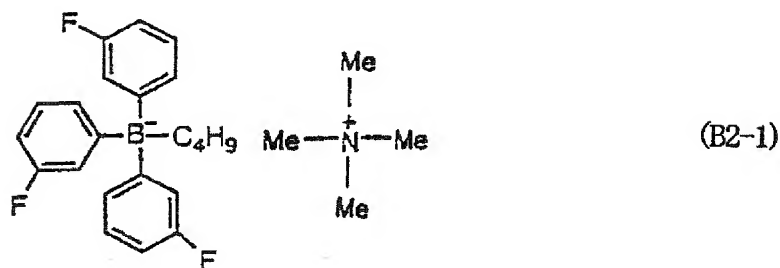
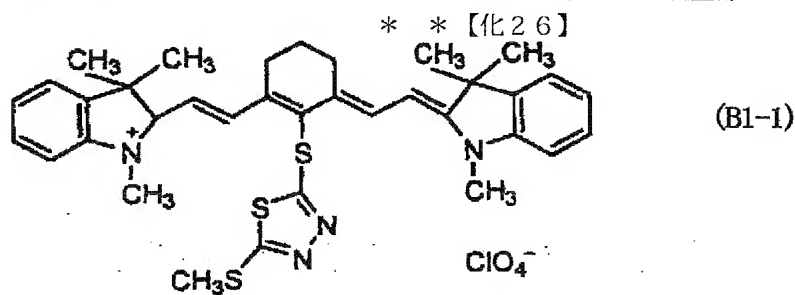
下記化合物の増感色素 (B1-1) 3重量部

下記化合物のラジカル発生剤 (B2-1) 5重量部

重合加速剤 2-メルカプトベンゾチアゾール 5重量部

重合加速剤 N-フェニルグリシンベンジルエステル 5重量部

【0082】



【0083】

(C) アミン化合物

第1表に記載の化合物 3重量部

(D) 着色染料

C. I. ピグメントブルー15:6 6重量部

(E) 高分子結合材

メチルメタクリレート (80モル%) / メタクリル酸 (20モル%) 共重合体  
 (重量平均分子量5万) に 3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート  
 を反応させて得られた反応生成物 (酸価53、メタクリル酸成分のカルボキシル

基の50モル%が反応) 45重量部

界面活性剤

「エマルゲン104P」(花王(株)製ノニオン系界面活性剤) 2重量部

「S-381」(旭硝子(株)製フッ素系界面活性剤) 0.3重量部

溶媒

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 1052重量部

【0084】得られた平版印刷版を、直径7cmのアルミニウム製回転ドラムに、光重合性組成物層が外側になるように固定した後、830nm、30mWの半導体レーザー(アプライドテクノ社製)のビームを20μmに集光したビームスポットを用いて、50~800rpmの各種回転数にて走査露光し、次いで、アルカリ現像液(コニカ社製ネガ現像液「SDN-21」の8倍希釈液)を用いて現像することにより走査線画像を形成させた。線画像が形成される露光ドラムの最高回転数が高いほど、高感度であることとなるが、本実施例では、最高回転数800rpmであった。

【0085】保存安定性を評価するため、55℃、湿度0%に設定した恒温恒湿器に該平版印刷版を17日間保存し、保存後の印刷版に上記の走査線画像を形成させて\*20

\*保存前の印刷版と比較した。また、汚れの評価は、非画線部を目視し、以下の基準で評価した。

A:非画線部に汚れがない

B:非画線部に僅かに汚れが発生する

C:非画線部全体に薄く感光層が残る

D:非画線部全体にかなりの感光層が残る

それらの結果を第1表に示した。

【0086】実施例3

実施例1における光重合性組成物塗布液を下記とすると共に、光重合性組成物層の上にオーバーコート層を設けなかった外は、実施例1と同様にして光重合性平版印刷版を作製し、又、保存安定性評価時の保存条件を25℃、湿度40%で1ヶ月とした外は、実施例1と同様にして評価し、結果を第1表に示した。

(光重合性組成物塗布液)

(A)エチレン性単量体

前記化合物(A-1) 20重量部

前記化合物(A-3) 10重量部

(B)光重合開始系

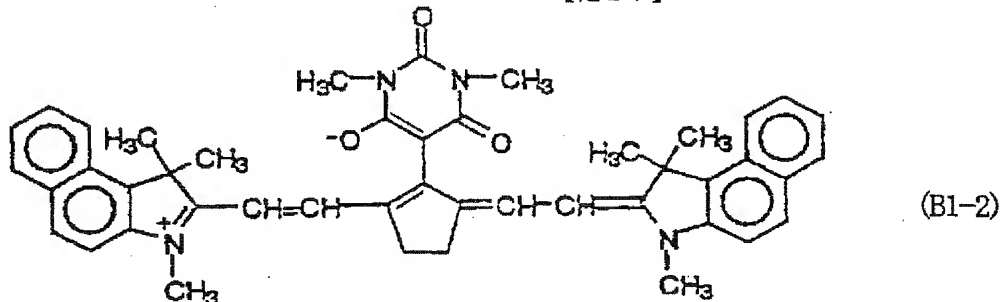
下記化合物の増感色素(B1-2) 2重量部

ラジカル発生剤(B2-2); 2-(4-メトキシフェニル)-4,6-ビス

(トリクロロメチル)-s-トリアジン 5重量部

【0087】

※ ※【化27】



【0088】

(C)アミン化合物

第1表に記載の化合物 10重量部

(D)着色染料

C. I. ピグメントブルー15:6 6重量部

(E)高分子結合材

2-ヒドロキシ-3-アリルオキシプロピルメタクリレート(40モル%) / ビニルメタクリレート(30モル%) / アクリロニトリル(15モル%) / メタクリル酸(15モル%) 共重合体(重量平均分子量70万) 70重量部

界面活性剤

「エマルゲン104P」(花王(株)製ノニオン系界面活性剤) 2重量部

「S-381」(旭硝子(株)製フッ素系界面活性剤) 0.3重量部

溶媒

プロピレングリコールモノメチルエーテル 1000重量部

【0089】比較例3

\*版を作製し、同様に評価し、結果を第1表に示した。

実施例3において光重合性組成物にアミン化合物を用い

【0090】

なかった外は、実施例3と同様にして光重合性平版印刷\*

【表1】

第1表

	アミン種 (沸点)	感度評価 (r p m)		汚れ評価	
		塗布直後	保存後	塗布直後	保存後
実施例1	トリベンジルアミン (380℃)	800	800	A	A
実施例2	トリエチルアミン (89℃)	800	800	A	A
比較例1	アミン無し	800	400	A	B
比較例2	アニリン (185℃)	800	400	C	D
実施例3	トリベンジルアミン (380℃)	400	400	A	A
比較例3	アミン無し	400	< 50	A	(評価不可)

【0091】

※—ザー露光用光重合性組成物及び光重合性平版印刷版を

【発明の効果】本発明により、保存性に優れた近赤外レ※

提供することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA04 AB03 AC08 AD01  
 BC13 BC84 CA14 CA28 CA39  
 CA41 CB41 CC20  
 2H096 AA06 BA05 EA04 EA23 GA08  
 2H114 AA04 AA14 AA22 AA24 BA01  
 BA10 DA32 DA36 DA47 EA01  
 EA02 EA10 FA10 FA18